

九州大学中央分析センター

69

平成12年6月

目 次

分析機器解説シリーズ (67)	1
光熱変換分光法、熱レンズ分光法から 顕微・超高速レンズ分光法まで	
機器利用状況	8
お知らせ	10

光熱変換分光法、熱レンズ分光法から 顕微・超高速レンズ分光法まで

大学院総合理工学研究院物質科学部門 原田 明

I. はじめに

「日射しが日増しに強くなる初夏の頃から意識せずとも人々は木かげを求めはじめる。」光を照射された物体の温度は、光の強度に応じて上昇する”という原則を知っているのである。夏に淡い色の服が好まれるのは、”光を吸収する物体ほど温度が上がる”ことを人々が生活の知恵として身に付けているからであろう。さらに、我々は、空気中にある高温物体の周囲では光が曲がるという現象を蜃気楼として知っている。また、中等科学の知識でも、熱せられた気体が膨張することや、赤外線○△□と名の付く暖房器具での体験を通して高温の物体からは多量の熱輻射があることを理解できるであろう。余り一般的ではないが、熱音響現象¹⁾と呼ばれる昇温に伴って音が出ると言う現象も知られていないわけではない。これらはすべて、光熱変換分光法 (photothermal spectroscopy) と呼ばれる一連の分光測定法の原理に関わる事象である。これほど身近な経験との距離が近い分光技術はそう沢山は無い。しかし、熱現象のバリエーションが豊富だけに同類の分光法のバリエーションが多く、混乱を招いているのも事実である。そこで本稿では、まず、光熱変換分光法^{2,3)}と総称されている様々な分光手法を整理して特徴をまとめ、中でも、マイクロ化学、ナノ環境化学、ピコ・フェムト秒化学、アット・zeptomol化学と言った先端・極限計測に関わって、特に今後の発展が期待できる光熱変換分光法の一つとして、熱レンズ分光法に注目して解説する。

II. 各種の光熱変換分光法と特徴

光熱変換分光法と言う術語は、測定対象とする物質に光を照射することで温度上昇を生じさせて、温度上昇の程度を何らかの物理現象を介して測る分光手法の総称として用いられる。これらは、日常経験に立脚した分光技術でありながら開発史は20年程である。にもかかわらず、光照射で生じた熱をどの様に検出するかによって特徴が異なって応用範囲に制限があったりするので、主に熱検出法の違いにより異なる名称で呼ばれている。混乱を避けるために分類して光熱変換分光的な手法として現在比較的頻繁に用いられるものを以下にまとめてみよう。

1. 光音響分光 (Photoacoustic Spectroscopy, PAS)⁴⁾: 発熱・熱膨張を介して発生した音響波や弾性波を測定する。検出器により、マイクロフォン法と圧電素子法がある。

2. 熱レンズ分光 (Thermal Lens Spectroscopy, TLS) : 温度変化に伴う屈折率変化を光で検出する。熱による屈折率変化は蜃気楼効果 (Mirage Effect) とも呼ばれる。
3. 光熱ビーム偏向 (Photothermal Beam Deflection, PBD) 法 : 蜃気楼効果を光ビームの進行方向の変化として測定する。光ビーム偏向 (Optical Beam Deflection) 法とも呼ばれる。光の干渉効果を使って縞状の屈折率分布を生じさせ光回折を利用して検出する過渡熱格子 (Transient Thermal Grating, TTG) 法などのバリエーションもある。
4. 光熱測定 (Photothermal Thermometry) : 温度変化を直接測定する。検出器により、熱電対法、焦電素子法などがある。
5. 光熱輻射測定 (Photothermal Radiometry, PTR) : 赤外検出器を用いて表面温度の変化を輻射量の変化として測定する。
6. 光熱変位分光 (Photothermal Displacement Spectroscopy, PDS) : 主に干渉計を用いて表面変位を測定する。
7. 光熱反射分光法 (Photothermal Reflectometry) : 反射率の温度依存を介して測定する。

その他にも様々な名称の "Photothermal" 分光法が提案され、幾分、勝手気ままな名称で呼ばれているのが現状である。しかしながら、いずれの場合も光照射で生じる微量な発熱に伴う物理量の変化量は光の吸収量や発熱量と比例関係にあるので、どの物理現象に注目して測定を行っても良いわけである。また、得られる情報に本質的な差がある場合は少ない。

さて、前述した日常生活での経験は、即、これらの手法の特徴に繋がる。すなわち、

- 1) 光吸収が強いほど信号が強くなるので、光の波長を走査して測定するとまさに吸収スペクトルと同等の情報が得られる。
- 2) 吸収が弱くても光が強いほど信号は強くなるので、レーザー光などの高輝度光源を使うと微弱な吸収でも測定できる。ダイナミックレンジも大きい。
- 3) 発熱は対象となる物質の形状によらない。したがって、試料形態の自由度が大きい。
- 4) 発熱と温度上昇に伴う様々な物理現象 (熱変形、音響波発生、密度変化、屈折率変化、熱輻射量の変化、など) のいずれかに注目した様々な検出法が可能であり、非接触・遠隔計測なども実現できる。

などが特徴となる。さらに、ユニークな点として、

- 5) 光検出法としての光で生じた熱の検出は、X線・紫外・可視・赤外・マイクロ波などの光の波長帯を選ばない唯一の検出原理である。
- 6) 熱伝導現象を介しているため、固体試料では非破壊的な深さ方向分析が可能である。関連して、熱源・音源の位置を光でコントロールできるという観点から、材料の非破壊評価や熱・弾性物性の測定に利用できる。

7) 発熱は、微視的には無輻射緩和過程を経て生じ、蛍光とは相補的關係にある。そこで、非発光性化学種の高感度検出に利用できる。また、励起緩和ダイナミクスの研究に有用である。特に、この10年来、超高速無輻射緩和ダイナミクスの研究が急速に進展しつつある。などの特徴を有する。

ところで、現在、光熱変換分光法の中で最も普及している手法は光音響分光法である。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光器の検出器オプションとしてほとんどの機器メーカーが市販しており、粉体や生体試料のそのままの状態 (in-situ) スペクトル測定に威力を発揮している。検出器オプションとしては、光熱ビーム偏向法を応用したものも市販品があり、特に、基板上に作成した半導体薄膜のスペクトル測定に活用される。意外に知られていないが、市販の非分散型赤外ガス分析装置の一部にはマイクロホン検出の光音響法が用いられており、ppt ($1/10^3$) レベルのガス分析がなされている。また、市販の携帯型の高感度ガスモニターなどにも利用がある。

原子吸光法やICPがそうであったように、通常、新たな分光法として原理が提案されてから市販品として実用化されるまでには数十年の開発期間が必要である。このことを考えると、光熱変換分光法も機器分析装置として広く利用されるのはこれからのことだろう。

III. 熱レンズ分光法と顕微・超高速分光

光熱変換分光法の中で熱レンズ分光法が特に注目される理由が幾つかある。一つには、溶液中にある無蛍光性の化学種を検出するのに最も感度の高い手法の一つだからである。もう一つには、光で熱を発生させ光で熱を検出する手法だからである。これゆえに、完全に非接触での遠隔測定が可能であり、蛍光に比べて試料の光散乱の影響を受けにくい⁶⁾。また、顕微鏡下のマイクロ空間を対象とした計測にも容易に適用できる⁶⁾。さらに、超高速分光技術と組み合わせも可能である⁶⁾。高感度であることを示す例としては、溶液中の化学種に対して吸光度にして 10^{-9} ~ 10^{-8} レベルの検出限界が報告されている⁹⁾。また最近では、顕微鏡下でおおよそ $1 \mu\text{m}^3$ ($= 1 \times 10^{-15} \text{L}$) の体積の液体中にある溶質分子について、時間平均ではあるが、1分子以下の検出限界が示されている⁷⁾。

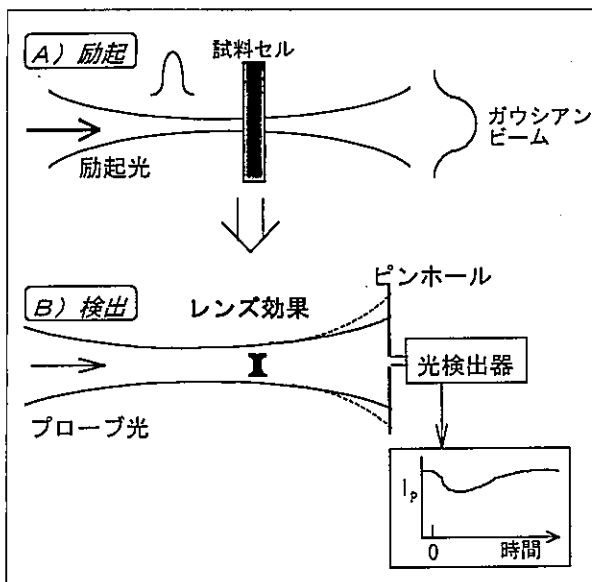


図1 熱レンズ効果の誘起と検出

図1に熱レンズ分光法の原理を示した。励起レーザー光を試料溶液に集光照射することを考える。この時、光ビームの断面を見ると中心ほど強度が強く、中心から離れるほど弱いので、図2に示したように温度、密度、屈折率の空間分布が生じる。光の吸収量は光に強度に比例するのでビームの中心ほど発熱量が多い。時間が経過して熱拡散によって熱分布に広がりがあったとしても、ビームの中心ほど温度が高く中心から離れるほど低くなるのは変わらない。一般に溶液系では、温度が高いほど密度が低くなるために屈折率も低くなる。円筒状で中心ほど高い温度分布は、中心ほど屈折率が低い円筒状のレンズ(=凹レンズ)と等価な効果を生じさせる。そこに入射した別の光(プローブ光と呼ばれる)は、このレンズによって集光したり発散したりする。集光・発散に伴う光強度の変化を、

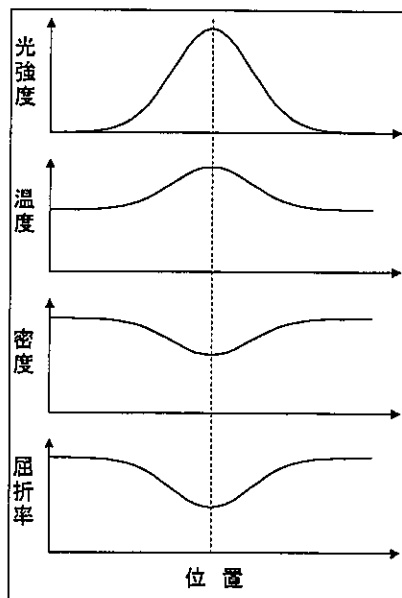


図2 光照射に伴う温度・密度・屈折率の分布形成(変化分を強調している)

プローブ光の光軸上に置いたホトダイオードで、光強度の変化としてモニターする。

集光するか、発散するか(信号極性が+か-)は、図3に示したようにレンズの生成する位置(主に試料の位置で決まる)とプローブ光の集光条件とが関係する。面白いことに、プローブ光の集焦点上に熱レンズが生成すると信号は出ない。関連エピソードがある。90年代の初めに著者が所属していた研究室で、ある学生が顕微鏡下での熱レンズ測定の実験を始めた。医学部で使い古した顕微鏡をもらい受けて実験し高感度計測に見通しが立った。そこで、新しい顕微鏡を購入してシステムアップしたら信号は全く検出できなくなった。このとき、実験には2種類にレーザー、励起光(488nm)とプローブ光(633nm)、を用いていた。新しい顕微鏡に付属していた高性能な対物レンズでは色収差が完全に補正されていたので、熱レンズのできる位置とプローブ焦点がまさに一致してしまったのである。なお、幾何光学もレンズに中心を通った光は直進することを教えている。ところで、熱レンズの歴史はレーザーの歴史と同程度に長い。近年のレーザーは熱レンズ効果(または他の光誘起レンズ効果)を制御し利用すらしているが、レンズ効果はどちらかという固体レーザーを開発する上でビームクオリティを劣化させる邪魔者であった。このこと手伝って熱レンズに関わる現象は概ね定式化されている³⁾。しかし、顕微鏡下での熱レンズ効果については、光の波長が問題になる程度の範囲内で屈折率が変化することもあり幾つかの問題が未解決である。定性的な理解は従来理論の延長で済ませられるが、例えば、高すぎる空間分解能の問題⁵⁾や不可解な信号の干渉効果、分子が数えるほどしか無い場合の信号⁷⁾など、理屈より実験が先行している。

先に光誘起レンズ効果に触れたが、一般に熱レンズ効果と呼ばれるのは密度分布に伴う屈折率分布である。これが最も大きくレンズ効果に寄与するので他の効果はあまり問題とされなかった。熱レンズ効果の研究の中から、この10年間で他の効果についても整理が付いてきた。一般に、光強度をI、屈折率をnとすると、

$$n = n_0 + n_1 I + \dots, \quad (1)$$

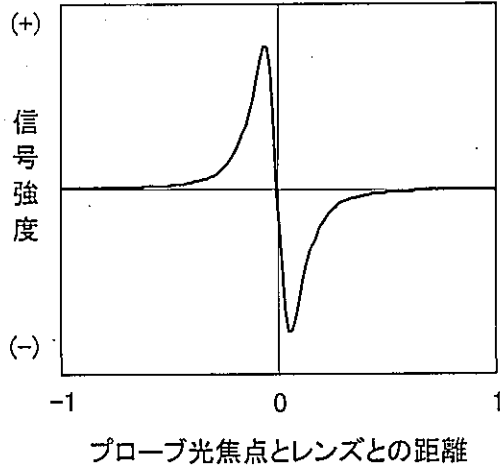


図3 レンズの位置とプローブ光焦点位置

の関係が成り立つと考えて良い。n₀は通常時の屈折率で、n₁は1次の非線形屈折率である。熱レンズ効果が凹レンズ作り高感度検出に利用できることは、n₁が負であってその絶対値が比較的大きいことを教えてくれる。より一般的には、n₁は3次の非線形感受率χ⁽³⁾の実部に比例しており、χ⁽³⁾に関わる物理現象(光Kerr効果、励起状態吸収、誘導放出など)は全て光誘起レンズ効果をもたらす。また、χ⁽³⁾は時間発展する。この様なことをまとめて半定量的に示したのが図4と表1である。これらの詳細を述べる紙面の余裕はないが、時間分解測定により様々な物理現象に関わる計測が行われることになる訳である。この内、数10ps以下の極めて早い現象は、溶液内の分子から周囲溶媒へのエネルギー移動過程を反映すると予想されるが、未開拓の領域として残っている。

表1 非線形屈折率の原因とレンズ効果の分類

寄与する因子	[寄与媒体]	レンズ効果の名称
電子雲の歪、秤動...	[溶質]	光カーレンズ
分子配向	[溶媒]	配向レンズ(光カーレンズ)
占有数密度	[溶質]	ホビュレーションレンズ
並進温度	[溶媒]	温度レンズ
密度	[溶媒]	熱レンズ
化学種濃度	[溶質]	濃度レンズ

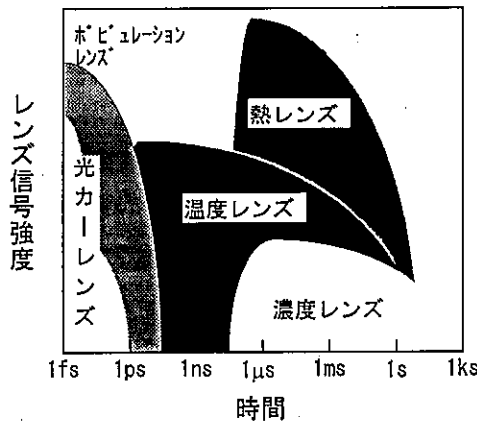


図4 レンズ効果の名称と置とプローブ光焦点位置

超高速・顕微といった時間と空間の極限領域での計測では最終的に感度が限界値を決めるので、熱レンズ分光法の高感度性は魅力的である。一方、現実的な試料の分析では、ある程度感度が高ければ、超高感度であるか否かが問題となることは実は多くはない。目的成分より遙かに多量に存在する夾雑物からの信号も高感度に検出するようであれば高感度は無意味となるからである。むしろ、感度だけ高くても経時的な再現性が悪くて信頼性に欠ける装置・手法は誰も使いたがらない。現時点で熱レンズ分光法が広く使われていない理由はまさにこの辺りにある。2つの数〜数100 μm サイズのレーザー光を重ね合わせて安定させるのは思いのほか難しい。市販レーザーのポインティングスタビリティ（出射方向やビームサイズの安定性）は意外に良くないのである。しかしながら、性能の優れた半導体レーザーやファイバーオプティクスの性能・価格の両面における充実がこの分光法の応用への追い風になっており、液体クロマトグラフィーやキャピラリー電気泳導の検出器として市販品が登場するのもそう遠くないと予想される。また、十数年前にレーザーの特徴を基本的に単一波長であるというて教えられた時代があることを忘れるくらいに、レーザーの波長の可変域は広がっている。熱レンズ分光法において波長の選択性は化学種を選択性を意味する。今のところこの選択性が積極的に利用できているのはガスモニターだけであるが、近い将来、事情は変わるに違いない。

IV. おわりに

光熱変換分光法について整理・概観し、中でも、近未来に有効な化学種検出手法としての開発が予想される熱レンズ分光法とについて述べた。21世紀に、全てとは言えないがある種の分析機器は可能な限り小型化し、それでも、性能は落ちない、むしろ向上すると予想される。世紀末の現在、 μ -TAS (micro-total analytical system) やDNA解析チップ、コンビナトリアル化学 (combinatorial chemistry)、化学実験室の集積化 (integrated chemical laboratory) などの現実に立脚して見込みのあるものから、腕時計型分析機器 (analytical watch)、分子回路 (molelectronics) といった一部サイエンスフィクションに踏み込んだように思われるものまで、小型化された分析機器を組み込んだ高性能マシンについての議論が真剣になされている。この流れは、一つの核であるマイクロ領域で適応できる分子種の高感度高選択検出原理が見出されれば急加速することは疑いがない。熱レンズ分光法が直にそれであるとは思わないが示唆に富む分光法であることは間違いないだろう。また、化学種の分光、分析を越えて、材料のミクロな機械的性質や熱的性質を測る手法としての熱レンズ法や光熱変換分光法はまだ未開拓のように感じられる。本稿では、現在活用されている分析機器の解説という観点からははずれるが分光的検出手法について書かせていただいた。既存分析機器の性能を超えるために着想される種々のアイデアが新しい計測手法の発展につながることを期待し、本稿が参考になれば幸いである。

引用文献

- 1) 富永 昭、「熱音響現象の理解とその応用」、日本物理学会誌, Vol. 55, No. 5, 2000, 326 – 331.
- 2) 澤田嗣郎 編、「光熱変換分光法とその応用」、(学会出版センター, 1997)
- 3) S. E. Bialkowski, "Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis", 1996, Wiley, New York.
- 4) 沢田嗣郎 編、「光音響分光法とその応用 – PAS」、(学会出版センター, 1982)
- 5) 原田 明、北森武彦、澤田嗣郎、「熱レンズ顕微鏡の開発と毛髪計測への応用」、色材協会誌、68 (1995) 606 – 612
- 6) K. Ito, M. Mutoh, A. Harata, T. Sawada, 「Ultrafast Lensing Effect of β - carotene in n - Hexane Solution」, Chem. Phys. Lett., 275(3 – 4), (1997) 349 – 354.
- 7) M. Tokeshi, M. Uchida, K. Uchiyama, T. Sawada, and T. Kitamori, 「Single - and Countable - Molecule Detection of Non - Fluorescent Molecules in Liquid Phase」, J. Luminescence, 1999, 83, 261.

★★ 平成11年 装置利用状況 ★★

中央分析センター装置利用状況

(平成11年1月～12月)

No.	センター機器名	件数	時間
1	高周波2極スパッタ装置	33	254
2	真空蒸着装置	14	28
3	オージェ分析装置	20	37
4	エスカ表面分析装置	101	381
5	核磁気共鳴装置	20	10
6	トンネル顕微鏡	14	71
7	4軸型自動X線回折計	5	880
8	ラバープレス	10	8
9	超高圧物性測定装置	2	4
10	蛍光X線分析装置	8	20
11	FT-IR	42	31
12	顕微FT-IR	193	130
13	レーザー粒径解析装置	37	69
14	光散乱光度計	42	80
15	エネルギー分散型X線分析装置	2	8

No.	登録機器名	件数	時間
1	多核 FT-NMR	77	154

中央分析センター工学分室機器利用状況

(平成11年1～12月)

センター機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	348	470
ICP質量分析装置	107	272
X線回折計	904	1,086
エネルギー分散型蛍光X線分析装置	20	30
エネルギー分散型X線分析装置	604	668
走査型電子顕微鏡	586	588
走査型プローブ顕微鏡	251	921
フーリエ変換赤外分光光度計	648	444
高速液体クロマトグラフ	20	22
熱分析システム	132	942
表面張力測定装置	18	17
材料試験機	554	140
イオンコーティング装置	56	43

登録機器名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	生体機能化学	2,610	2,610
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)		1,550	1,510
ピコ秒蛍光寿命測定装置	機能物性化学	11	60
円二色分散計	バイオミメティクス	106(41)	503(43)
走査型電子顕微鏡	生体機能化学	158	448
超高分解能走査型電子顕微鏡	機能物性化学	251	342
高速比表面積・細孔分布測定装置		42(5)	180(362)
レーザーラマン分光光度計		55(2)	98(7)
透過型電子顕微鏡	分子組織化学	71	409
X線構造解析装置		265(2)	456(5)
分光蛍光光度計	分子情報化学	21(1)	42(1)
X線回折計	材料化学工学	921	1,330

() は外部利用

★★★ お 知 ら せ ★★★

1) 新設装置の紹介 (光交流法比熱測定装置)

1. 概 要

本装置は、100K~470Kまでの温度領域下で比熱容量を光交流法で測定することのできる装置です。

測定は微量固体試料を一定の周期で断続的に加熱して得られる温度振幅値をロックイン増幅器で測定することで高分解能で比熱容量変化を評価することができます。

2. 装置構成

1) 低温比熱試料系	1式
2) ロックインアップ及び温度計側系	1式
3) 精密プログラム温度制御器	1式
4) データ処理装置	1式
5) 雰囲気調節装置	1式

3. 主要仕様

1) 測定温度範囲	100K~470K
2) 測定周波数	0.1~99.9 Hz
3) 試料寸法	2mm × 2mm × 0.1~0.3mm (標準) (厚さは試料により異なります。)
4) 測定精度	± 5% (相対値)
5) 測定雰囲気	ヘリウムガス中 (室温絶対測定のみ大気中)
6) 微量温度検出熱電対	K熱電対 25 μm

4. 各部仕様

4-1 低温・高温比熱試料系

1) 測定温度範囲	100K~470K (クライオスタットにて測定)
2) 雰囲気	ヘリウムガス中 (室温絶対測定のみ大気中)
3) 光源	ハロゲンランプ 150w
4) チョッパー	0.1~99.9 Hz

- | | |
|----------------|---|
| 5) 熱浴 | ニッケル製 |
| 6) 外部ヒータ部 | ニクロムマイカヒータ |
| 7) 外部ヒータ熱浴測温素子 | K熱電対 |
| 8) 冷却装置 | クライオスタット低温炉は液体窒素で冷却する
低温炉は昇降機にて取り替える |
| 9) 微小温度検出熱電対 | K熱電対 25 μ m |

4-2 ロックインアップ及び温度計測系

- | | |
|--------------|--------------------------------------|
| 1) 周波数 | 0.001~102 Hz |
| 2) 検出感度 | 2nV~1V |
| 3) 入力インピーダンス | 10M Ω +25pF |
| 4) 時定数 | 10 μ sec~30Ksec |
| 5) インターフェース | GP - IB, RS232C |
| 6) 昇圧トランス | 昇圧比 1:100
周波数特性 1~100 Hz (-2dB以内) |
| 7) 熱浴温度センサ | K熱電対によって計測し、パソコンに取込みます。 |

4-3 精密プログラム温度制御器

熱浴の温度を白金抵抗温度計で検出し、プログラム温度と一致するようにヒータ電流をPID制御します。

- | | | | |
|------------|-------------------------------------|-------------------|----------|
| 1) 温度プログラマ | 設定温度範囲 | 4~1000K | 1K毎に設定可能 |
| | プログラム様式 | 一段台形またはサイクリック | |
| | 昇降温速度 | 0~999K/min, hr | |
| | 保持時間 | 0~99 sec, min, hr | |
| | ※本装置の加熱冷却速度は最高5 $^{\circ}$ C/minです。 | | |
| 2) 電流制御回路 | 方 式 | PID - DC加熱 | |
| | 制御電力 | 直流加熱 | |

4-4 データ処理装置

- | | |
|------------|----------------|
| 1) ハードウェア部 | |
| 本 体 | DOS - V機 |
| モニター | 15インチカラーディスプレイ |

プリンター	カラープリンター
その他	GP-IBボード
OS	Windows98

2) ソフトウェア部

- ①データ測定とその保存
- ②比熱計算
- ③Cp-Tのグラフ作図

5. 設置場所 中央分析センター 204号室

6. 利用料金 4000円/1件

2) NMR利用料金値下げ(暫定)のお知らせ

中央分析センター工学分室(箱崎地区)に設置されている所管装置であるNMR(日本電子製GSX-400)は、平成12年度中にリプレイスされる予定です。本装置は、昭和63年に設置されて本日に至るまで、8,000件を越える依頼分析を受け、工学分室の代表装置として稼動してきました。リプレイスにあたって、利用者の皆様に日頃の感謝の意も込めまして、本装置の利用料金を通常料金の1/5で測定をお受け致します。

ご利用に当たりましては、以下の内容で測定を承ります。

暫定料金での依頼測定について

- ・受付時間 火～金の9時から16時まで
- ・利用料金 各種測定について一律1/5
- ・適用期間 平成12年6月1日よりリプレイスまで
- ・依頼件数が多い場合は、翌日の測定になりますので、ご了承下さい。
- ・料金等の詳細については、工学分室(3832)までお問い合わせ下さい。